

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-288734

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/24

H01M 2/16

H01M 4/62

(21)Application number : 10-088533

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1998

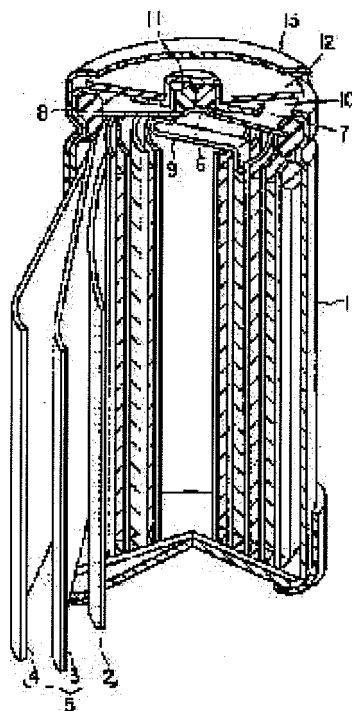
(72)Inventor : SUGIMOTO TAKESHI
WAKABAYASHI MAKOTO

(54) ALKALINE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem of leakage caused in the improvement in capacity to provide a high capacity and improve the charge and discharge cycle life by including a cation exchange resin in one or more of a positive electrode, negative electrode and separator to be housed in a vessel.

SOLUTION: All of a positive electrode 2, a negative electrode 4, and a separator 3 contain an anion exchange resin, and the positive electrode 2 and the negative electrode 4 contain a conductive agent and a binder in addition to nickel hydroxide powder and a negative electrode active material. The positive electrode 2, the separator 3 and the negative electrode 4 are layered within a bottomed cylindrical vessel 1, a spirally wound electrode group 5 and an alkali electrolyte are housed therein, and a seal plate 7 and an insulating gasket 8 are arranged on the upper open part. The ratio of the alkali electrolyte quantity of potassium hydroxide at 25° C to the battery capacity Ah is preferably set to 1.3 ml/Ah or less. According to this, an excellent charge and discharge cycle characteristic can be provided even with a smaller alkali electrolyte quantity to increase the capacity and prevent the leakage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-288734

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

H 0 1 M 10/24

H 0 1 M 10/24

2/16

2/16

Z

4/62

4/62

C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-88533

(22) 出願日

平成10年(1998)4月1日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 杉本 健

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 若林 誠

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

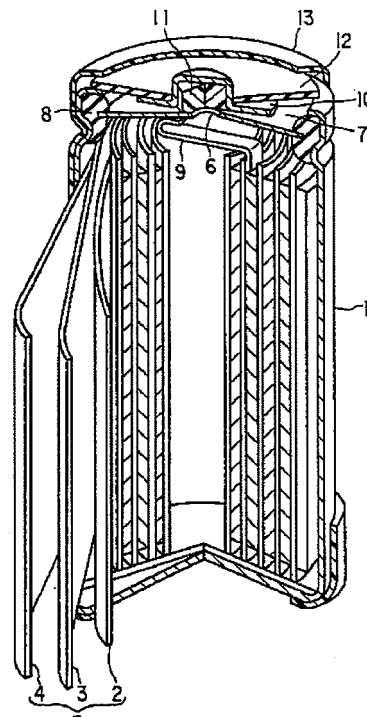
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 アルカリ二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量化を図る上で生じる漏液の問題が解消され、高容量で、充放電サイクル寿命が長いアルカリ二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極2と、負極4と、セパレータ3と、アルカリ電解液とを具備し、前記正極2、前記負極4及び前記セパレータ3のうち少なくとも1つに陰イオン交換樹脂が含まれていることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレータのうち少なくとも1つに陰イオン交換樹脂が含まれていることを特徴とするアルカリ二次電池。

【請求項2】 前記アルカリ電解液の液量と電池容量との比は、 1.3ml/Ah 以下であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ二次電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アルカリ二次電池としては、活物質として水酸化ニッケルを含む正極、水酸化カドミウムを含む負極及びアルカリ電解液を具備したニッケル・カドミウム二次電池や、前述した水酸化カドミウムを含む負極の代わりに水素吸蔵合金を含む負極を用いたニッケル水素二次電池が知られている。

【0003】 アルカリ二次電池においては、携帯型電子機器等の軽量化、小型化に伴い、高容量化が要望されている。ニッケル水素二次電池は、現在、エネルギー密度が 220Wh/l 程度に達している。アルカリ二次電池は、容量規制極が正極であるため、高容量化の要望を満たすためには正極活物質の増量及び正極利用率の向上を図ることにより正極容量を高める必要がある。また、ニッケル水素二次電池においては、水素吸蔵合金の高容量化も試みられている。

【0004】 ところで、正負極やアルカリ電解液などの発電要素が収納されるスペースには限りがあるため、正極活物質を増量するには、その分負極容積、アルカリ電解液量、セパレータ体積または容器の厚さを削減する必要が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、負極容積、アルカリ電解液量、セパレータ体積または容器の厚さの削減には限度があるため、高エネルギー密度にするに従って、容器内の空間が減少する。これに反し、高エネルギー密度にするにつれ、優れた充放電サイクル特性を保持するために必要な電解液量は増加する。その結果、前記二次電池は、高エネルギー密度化に伴ってアルカリ電解液が収容されるスペースが減少するため、例えば充電等により内圧が上昇した際に漏液を生じやすくなる。この問題が高容量化を進める上での障害になっている。

【0006】 本発明の目的は、高容量化を図る上で生じる漏液の問題が解消され、高容量で、充放電サイクル寿命が長いアルカリ二次電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、極々アルカリ

二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレータのうち少なくとも1つに陰イオン交換樹脂が含まれていることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明に係わるアルカリ二次電池を図1を参照して詳細に説明する。

【0009】 有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電氣的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。中央に孔6を有する円形の第1の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガasket 8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガasket 8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記孔6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記孔6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0010】 以下、前記正極2、負極4、セパレータ3およびアルカリ電解液について詳細に説明する。

【0011】 1) 正極2

この正極2は、陰イオン交換樹脂を含む。

【0012】 前記正極2は、例えば、水酸化ニッケル粉末、導電剤、陰イオン交換樹脂及び結着剤を水の存在下で混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板上に充填した後、乾燥し、圧延成形を施すことにより製造される。

【0013】 前記水酸化ニッケル粉末としては、例えば、水酸化ニッケルからなる粉末、または亜鉛及びコバルトが共晶された水酸化ニッケル粉末を用いることができる。後者の水酸化ニッケル粉末を含む正極は高温状態における充電効率及び充放電サイクル特性を向上させることが可能になる。

【0014】 前記導電剤としては、コバルト化合物及び金属コバルトから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。前記コバルト化合物としては、例えば、一酸化コバルト、水酸化コバルト等を挙げることができる。また、前記導電剤を前記ペーストに添加する代わりに、前記水酸化ニッケル粉末の表面をコバルト化合物で被覆

属コバルトから選ばれる少なくとも1種で被覆し、これを前記ペーストに添加しても良い。

【0015】前記陰イオン交換樹脂は、官能基が正の電荷をもつか、あるいは樹脂がイオン交換反応中にプラスに帯電し、陰イオンと交換するものである。中でも、有効pH範囲が0~14である強塩基性イオン交換樹脂

(例えば、三菱化学株式会社製で、商品名がダイヤイオンPA316で、総交換容量が1.3meq/ml-R以上であるもの)が好ましい。強塩基性イオン交換樹脂は、耐熱温度が比較的低いため、ペースト調製後の乾燥温度を前記樹脂の耐熱温度よりも低くすることが好ましい。また、弱塩基性イオン交換樹脂は、一般的にイオン交換能が強塩基性のものに比べて高いものの、有効pH範囲が0~9であるためにアルカリ電解液中で使用しづらい。

【0016】前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール等の無機性バインダーや、2-プロパノールのような有機性バインダー等を挙げることができる。前記無機性バインダーと前記有機性バインダーを併用することが好ましい。

【0017】前記導電性基板としては、パンチングメタル、エキスパンデッドメタルなどの二次元基板や、ビビリ切削振動による繊維状金属多孔体(非メッキタイプ)、メッキタイプであるスポンジ状金属多孔体やフェルト状金属多孔体などの三次元基板を用いることができる。

【0018】なお、前記負極及び前記セパレータのうち少なくともいずれか一方が陰イオン交換樹脂を含む場合、前記正極として陰イオン交換樹脂が無添加のものをを用いることを許容する。

【0019】2) 負極4

この負極4は、陰イオン交換樹脂を含む。

【0020】前記負極4は、例えば、負極活物質、導電材、陰イオン交換樹脂及び結着剤を純水と共に混練してペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に塗工し、乾燥した後、圧延成形することにより製造される。

【0021】前記負極活物質としては、例えば金属カドミウム、水酸化カドミウムなどのカドミウム化合物、水素等を挙げることができる。水素のホスト・マトリックスとしては、例えば、水素吸蔵合金を挙げることができる。

【0022】中でも、前記水素吸蔵合金は、前記カドミウム化合物を用いた場合よりも二次電池の容量を向上できるため、好ましい。前記水素吸蔵合金は、格別制限されるものではなく、電解液中で電気化学的に発生させた水素を吸蔵でき、かつ放電時にその吸蔵水素を容易に放出できるものであればよい。例えば、 $LaNi_5$ 、 $MnNi_5$ 、 (Mm) (Mmはミッシュメタル)、 $TiNi_5$ 、 (Ti) (Tiは

La 富加したミッシュメタル)、これら合金のNiの一部をAl、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr、Bのような元素で置換した多元素系のもの、またはTiNi系、TiFe系のものを挙げることができる。特に、一般式 $LmNi_xCo_yMn_zAl_5$ (原子比w, x, y, zの合計値は $5.00 \leq w+x+y+z \leq 5.50$ である)で表される組成の水素吸蔵合金は充放電サイクルの進行に伴う微粉化を抑制して充放電サイクル寿命を向上できるための好適である。

【0023】前記導電材としては例えばカーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。

【0024】前記陰イオン交換樹脂、前記結着剤及び前記導電性基板としては、前述した正極で説明したのと同様なものを挙げることができる。

【0025】なお、前記正極及び前記セパレータのうち少なくともいずれか一方が陰イオン交換樹脂を含む場合、前記負極として陰イオン交換樹脂が無添加のものをを用いることを許容する。

【0026】3) セパレータ3

このセパレータ3は、陰イオン交換樹脂を含むものであり、例えば、陰イオン交換樹脂膜が使用される。

【0027】前記陰イオン交換樹脂膜としては、例えば、スルホン酸型陰イオン交換膜(例えば、旭ガラス株式会社製で、商品名がセレミオンAMVであるスルホン酸型陰イオン交換膜)を挙げることができる。

【0028】なお、正極及び負極のうちいずれか一方の電極が陰イオン交換樹脂を含む場合、前記セパレータとしてポリアミド繊維製不織布か、あるいはポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布に親水性官能基を付与したものをを用いることを許容する。

【0029】4) アルカリ電解液

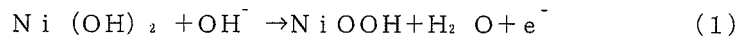
前記アルカリ電解液としては、例えば、水酸化カリウム(KOH)単独、またはこれに水酸化ナトリウム(NaOH)及び水酸化リチウム(LiOH)のいずれか一方または両者を添加した組成を有する水溶液等を挙げることができる。

【0030】前記アルカリ電解液の25℃における液量と電池容量との比{25℃におけるアルカリ電解液量(ml)/電池容量(Ah)}は、1.3ml/Ah以下にすることが好ましい。前記電池容量は、0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量(公称容量)である。電池容量に対する液量の比が1.3ml/Ahを越えると、特に二次電池を250Wh/l以上の高エネルギー密度にした際に漏液を生じやすくなる。電池容量に対する液量の比が少なくなるほど漏液を低減することができ、正極活物質の増量を図りやすくなるものの、電池容量に対する液量の比を0.4ml/Ah未満にすると、正極利用率及びサイクル寿命の低下を招く恐れがある。このため、液量比の下限は0.4ml/Ah以上とする必要がある。

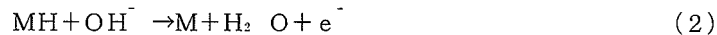
しい。前記液量比の更に好ましい範囲は、0.6～1.1ml/Ahである。

【0031】なお、前述した図1では負極4および正極2の間にセパレータ3を介在して渦巻状に捲回し、有底円筒状の容器1内に収納したが、複数の負極および複数の正極の間にセパレータをそれぞれ介在して積層物とし、この積層物を有底矩形筒状の容器内に収納してもよい。

【0032】以上詳述したように本発明に係わるアルカリ二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、アルカリ電解液とを具備し、前記正極、前記負極及び前記セパレータのうち少なくとも1つに陰イオン交換樹脂が含まれていることを特徴とするものである。このような二次電池によれば、アルカリ電解液量を少なくした際にも長寿命を実現することができる。その結果、アルカリ電解液量を削減することができるため、高エネルギー密度に*



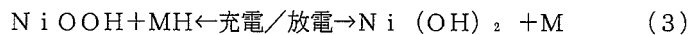
このイオン交換反応中に陰イオン交換樹脂の官能基が正の電荷をもち、電解液中の OH^- と交換するために正極内部まで上記(1)の反応が起こるものと考えられる。※20



なお、Mは水素吸蔵合金を示す。陰イオン交換樹脂を前記負極中に含有させることによって、正極の充電反応と同様に陰イオン交換樹脂の官能基が正の電荷をもち、電解液中の OH^- と交換するために負極内部まで上記

(2)の反応を生じさせることができる。その結果、アルカリ電解液量が少なくても優れたサイクル特性を維持することができる。

★



一方、セパレータに陰イオン交換樹脂を含有させることによって、アルカリ電解液と同等の機能を有するものをセパレータに保持させることができるため、アルカリ電解液を少なくした際にも優れたサイクル寿命を維持することができる。

【0039】また、本発明によれば、電池容量に対するアルカリ電解液量の比を1.3Ah/ml以下にした際にも優れたサイクル寿命を維持することができるため、250Wh/l以上と高エネルギー密度を有し、長寿命で、かつ漏液のないアルカリ二次電池を実現することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0041】陰イオン交換樹脂を添加して作製したものを正極A、負極A、陰イオン交換膜を使用したものをセパレータAとし、陰イオン交換樹脂が無添加のものを正極B、負極B、セパレータBとした。

【0042】＜ペースト式正極Aの作製＞水酸化ニッケル粉末90重量部に対し、導電材として一酸化コバルト粉末10重量部からなる混合粉体に、カルボキシメチル

*設計した際に漏液が生じるのを防止することができる。

このため、充電等による内圧上昇時の漏液がなく、高容量で、かつ長寿命なアルカリ二次電池を提供することができる。このような効果が得られるのは以下に説明するような作用によるものと推測される。

【0033】前記陰イオン交換樹脂は強い極性をもつためにアルカリ電解液とネットワークを形成しやすい。このため、陰イオン交換樹脂を正極中に含有させることによって、アルカリ電解液を正極内部まで容易に浸透させることができるため、正極におけるイオンの移動経路を拡大することができる。その結果、正極内部においても充放電反応がスムーズに生じるため、アルカリ電解液量が少なくても優れた充放電サイクル特性を維持することができる。ところで、正極（例えば、水酸化ニッケルを含む正極）の充電反応式は、下記(1)で示される。

【0034】

※【0035】また、負極（例えば、水素吸蔵合金を含む負極）の放電反応式は、下記(2)式で表される。

【0036】

★【0037】従って、正極及び負極のうちいずれか一方の電極に陰イオン交換樹脂を添加することによって、下記(3)式で表されるニッケル水素二次電池の充放電反応式に陰イオン交換樹脂のイオン交換反応を関与させることができるため、少ない電解液量でも長寿命を実現することができる。

★【0038】

セルロース0.5重量部を粉末状態で十分に攪拌し、強塩基性イオン交換樹脂（三菱化学株式会社製で、商品名がダイイオンPA316で、総交換容量が1.3meq/ml-R以上で、耐熱温度が60℃である）を3重量部、ポリテトラフルオロエチレンの混濁液（比重：1.5、固形分60重量%）を固形分換算で3.0重量部添加し、これらに2-プロパノール5重量部と純水40重量部とを添加して混練することによりペーストを調製した。つづいてこのペーストをニッケル三次元基板に塗工した後、50℃で乾燥し、加圧成形することによって厚さが0.7mmのペースト式正極Aを作製した。

【0043】＜ペースト式正極Bの作製＞水酸化ニッケル粉末90重量部に対し、導電材として一酸化コバルト粉末10重量部からなる混合粉体に、カルボキシメチルセルロース0.5重量部、ポリテトラフルオロエチレンの混濁液（比重：1.5、固形分60重量%）を固形分換算で3.0重量部添加し、これらに純水45重量部添加して混練することによりペーストを調製した。つづいてこのペーストをニッケル三次元基板に塗工した後、70℃で乾燥し、加圧成形することによって厚さが0.7

【0044】＜ペースト式負極Aの作製＞市販のランタン富化したミッシュメタルLm及びNi、Co、Mn、Alを用いて高周波炉によって、 $LmNi_{4.0}Co_{0.4}Mn_{0.3}Al_{0.3}$ の組成からなる水素吸蔵合金を作製した。前記水素吸蔵合金を機械粉碎し、これを200メッシュのふるいへと通過させた。得られた合金粉末100重量部に対し、ポリアクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース0.125重量部をドライ状態で十分に攪拌し、前記正極Aで説明したのと同様な強塩基性イオン交換樹脂を3重量部、ポリテトラフルオロエチレンの混濁液（比重：1.5、固形分60重量%）を固形分換算で1.5重量部及び導電材としてカーボン粉末1.0重量部を添加し、これらを2-プロパノール5重量部及び純水45重量部とともに混合することによってペースト調製した。このペーストをニッケル三次元基板に塗工した後、50℃で乾燥し、加圧成形することによって厚さが0.4mmのペースト式負極Aを作製した。

【0045】＜ペースト式負極Bの作製＞前記負極Aで説明したのと同様な水素吸蔵合金粉末100重量部に対し、ポリアクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース0.125重量部、ポリテトラフルオロエチレンの混濁液（比重：1.5、固形分60重量%）を固形分換算で1.5重量部及び導電材としてカーボン粉末1.0重量部を純水50重量部とともに混合することによってペースト調製した。このペーストをニッケル三次元基板に塗工した後、70℃で乾燥し、加圧成形することによって厚さが0.4mmのペースト式負極Bを作製した。

【0046】＜セパレータA＞セパレータAにはスルホン酸型陰イオン交換膜（旭ガラス株式会社製で、商品名がセレミオンAMVで、厚さが0.13mmである）を使用した。

【0047】＜セパレータB＞セパレータBにはポリプロピレン繊維製不織布に親水性官能基を付与したものを使用した。

【0048】（実施例1）前述した方法で作製したペースト式正極Aとペースト式負極Aの間にセパレータAを介在して渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに7NのKOH及び1NのLiOHからなるアルカリ電解液を電池容量に対する25℃での液量の比が1.0ml/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAh（エネルギー密度で275Wh/l）で、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0049】（実施例2）前述した方法で作製したペースト式正極Aとペースト式負極Bの間にセパレータAを

介在して渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25℃での液量の比が1.0ml/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0050】（実施例3）前述した方法で作製したペースト式正極Bとペースト式負極Aをその間にセパレータAを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25℃での液量の比が1.0ml/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0051】（実施例4）前述した方法で作製したペースト式正極Aとペースト式負極Bをその間にセパレータBを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25℃での液量の比が1.0ml/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0052】（実施例5）前述した方法で作製したペースト式正極Aとペースト式負極Aをその間にセパレータBを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25℃での液量の比が1.0ml/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0053】（比較例1）前述した方法で作製したペースト式正極Bとペースト式負極Bをその間にセパレータBを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25℃での液量の比が1.4ml/Ahになるように注液し、理論容量が1200mAh（エネルギー密度で220Wh/l）で、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

イズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0054】（比較例2）前述した方法で作製したペースト式正極Bとペースト式負極Bをその間にセパレータBを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25℃での液量の比が1.0ml/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0055】（比較例3）前述した方法で作製したペースト式正極Bとペースト式負極Bをその間にセパレータBを介在させて渦巻き状に捲回することにより電極群を作製した。得られた電極群を有底円筒状容器内に収納し、さらに実施例1で説明したのと同様な組成のアルカリ電解液を電池容量に対する25℃での液量の比が1.4ml/Ahになるように注液し、理論容量が1500mAhで、AAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。なお、電池容量は、前記二次電池を0.1Cで容量の150%まで充電し、0.2Cで1Vの電圧値まで放電した際の放電容量（公称容量）である。

【0056】得られた実施例1～5及び比較例1～3の*

表1

漏液が生じた電池個数（20個中）

| | |
|------|----|
| 実施例1 | 0個 |
| 実施例2 | 0個 |
| 実施例3 | 0個 |
| 実施例4 | 0個 |
| 実施例5 | 0個 |
| 比較例1 | 3個 |
| 比較例2 | 0個 |

表1から明らかなように、実施例1～5の二次電池は、2Cかつ容量の130%まで充電を行った際に漏液を生じないことがわかる。また、比較例1の二次電池は、この2C充電の途中で（容量の102～110%範囲内）漏液を生じた。

【0060】なお、前述した実施例では、強塩基性イオン交換樹脂として三菱化学株式会社製で、商品名がダイヤイオンPA316であるのものを使用し、陰イオン交換樹脂膜として旭ガラス株式会社製で、商品名がセレミオンAMVのスルホン酸型陰イオン交換膜を使用した。これらのみに限定されるものではない。

【0061】

【発明の効果】以上、詳述したように本発明に係るアルカリ二次電池によれば、アルカリ電解液量を抑え、高容量化を図ることができ、漏液を防止することができる等の顕著な効果を奏し、その工業的価値は大きい。

* 二次電池を20℃雰囲気下で48時間保管し、0.1Cかつ容量の150%充電後、1C、1Vまでの放電（初充放電）を行った。その後、1CかつΔVで充電し、1C、1Vまで放電する充放電を繰り返した。この各電池における充放電サイクル数と放電容量との関係を図2に示す。但し、比較例3の二次電池については、1CかつΔVで充電を行ったときに全て漏液を生じたため、その後のサイクル特性評価を行わなかった。

【0057】図2から、正極、負極及びセパレータのうち少なくとも1つの部材に陰イオン交換樹脂が含有されている実施例1～5の二次電池は、理論容量が実施例1～5に比べて低く、電池容量に対する液量の比が実施例1～5に比べて多く、かつ陰イオン交換樹脂が無添加である比較例1の二次電池に比較して、初期容量が300mAh程度高く、かつサイクル寿命が長いことがわかる。また、実施例1～5の二次電池は、理論容量及び電池容量に対する液量の比が実施例1～5と同じであるものの、陰イオン交換樹脂が無添加である比較例2の二次電池に比較してサイクル寿命が長いことがわかる。

【0058】また、実施例1～5及び比較例1～2の二次電池をそれぞれ20個ずつ用意し、2Cかつ容量の130%で充電した際の漏液の有無を観察し、その結果を下記表1に示す。なお、比較例3の二次電池については、1CかつΔVで充電を行ったときに全て漏液を生じたため、この漏液試験を実施しなかった。

【0059】

際にも優れた充放電サイクル特性を得ることができ、アルカリ電解液量の削減が可能で、高容量化を図ることができ、漏液を防止することができる等の顕著な効果を奏し、その工業的価値は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアルカリ二次電池（例えば、円筒形アルカリ二次電池）を示す部分切欠斜視図。

【図2】実施例1～5及び比較例1～2のニッケル水素二次電池における充放電サイクル数と放電容量との関係を示す特性図。

【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…正極、
- 4…負極

(7)

特開平11-288734

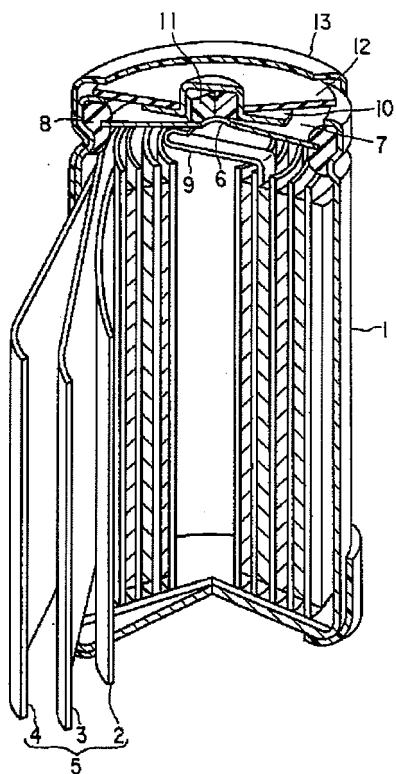
12

11

5...電極群、

* * 7...封口板。

【図1】



【図2】

